

[illegible]

氣膠衍生高溫電導性陶瓷之探討

Study on Aerosol-derived High Temperature Electrically Conducting Ceramics

計畫編號：NSC 90-2214-E-032-007-

執行機構：淡江大學 化工系

主持人：余宣賦

參與研究人員：蔡宗瑩、賴佑門

一、中文摘要

本實驗結果顯示藉由噴霧熱解程序在 700 操作溫度下可製備不同 Y^{3+} 含量之立方晶系 YSZ 粉體，其粒徑大小在 10 μm 或以下且為分散性良好之球狀粒子。此氣膠衍生 YSZ 粉體中，每一粒子皆由單一晶粒所形成。YSZ 中 Y^{3+} 含量會影響粒子之結晶程度，在 700 下，YSZ 之結晶度隨 Y^{3+} 含量之增加而下降；另外，較低溶液之酸鹼值則會製得結晶度較高之 YSZ。

關鍵詞：噴霧熱解、氧化鋯、陶瓷粉體

Abstract

YSZ powder with cubic crystal system was produced via a spray pyrolysis process. The aerosol-derived YSZ powder was composed of discrete spherical particles with particle size at 10 μm or below. Each YSZ particle was formed from a single YSZ crystallite. Increasing the contents of Y^{3+} or the pH of starting solutions resulted in the decrease of crystallinity of YSZ at 700 .

Keywords: spray pyrolysis, zirconia, ceramic powder

二、前言

一般氧化鋯之相態有下列三種：單斜晶相(monoclinic)、正方晶相(tetragonal)、立方晶相(cubic)。單斜晶相在趨近於 1100°C 時，此相會經一劇烈的相變化而轉變為正方晶相。加入一些添加物，如氧化釷(Y_2O_3)[1]、氧化鈣(CaO)[2]、氧化鎂(MgO)[3]，形成一些具有螢石結構(Fluorite)的立方相時，則可避免此變化產生。這種將劇烈相變化消除而使立方晶相穩定在低溫下之材料，稱為立方穩定氧化鋯(CSZ, Cubic Stabilized Zirconia)。藉由調整穩定劑的含量可製造出同時具有立方相和單斜晶相或正方晶相混合的微結構，這類材料則稱為部分穩定氧化鋯(PSZ, Partially Stabilized Zirconia)，它具有比 CSZ 更佳的熱震抵抗力(Thermal Shock Resistance)。

PSZ 材料由於其介穩(metastable)正方晶相的形式和分布情況不同，又可分為以下兩種；一種是正方晶相以析出物的形式分布在立方相的基底中，通常稱為 PSZ。PSZ 通常是以 Y_2O_3 、CaO、MgO 為添加的穩定劑。第二種是介穩的正方晶相以小晶粒的形式存在燒結體中，可能全部為正方晶或包含穩定立方晶或穩定的正方晶，稱為 TZP(Tetragonal Zirconia Polycrystal)，如添加 Y_2O_3 或稀土族氧化物(CeO_2)，均屬此類。

TZP 是一種擁有多種應用之材料，舉例說明，可用作氧氣感測器[4]、陶瓷燃料電池(SOFC)[5,6]或觸媒等。此材料因為擁有優越的強度及韌性，所以正方晶相氧化鋯也是一種稱為“超塑性(superplastic)”的結構陶瓷材料[7]。正方晶相氧化鋯相態穩定之溫度範圍為 1170-2370°C，此資料可從氧化鋯-氧化釷(ZrO_2 - Y_2O_3)之相圖之中觀察得到[8]。然而，若在溫度較低時合成此正方晶相氧化鋯，則其會呈現介穩態。

三價釷(Y^{3+})取代了四價鋯(Zr^{4+})，造成分子結構中出現許多氧空缺(oxygen vacancy)以維持電荷平衡，氧離子(O^{2-})藉分子結構中之空缺型點缺憾(defect)來傳導，其高溫時電導係數可達 0.1 s/cm，且即使在不同的氧分壓時，均表現出純氧離子傳導而非電子傳導。這特性對 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)相當重要，因為在陽極邊其氧分壓可低達 10^{-19} atm，如有電子傳導時，則會降低電能轉化效率。

Gomez 等人[9]曾利用溶膠凝膠法，以正丁烷氧化鋯($Zr(O-Bu^i)_4$)為起始劑，在 400°C 以下得到了正方相，他們從結果中發現原存在於 1170°C 的正方晶相能存在於室溫是由於 OH^- 所導致，且隨熱處理溫度的升高， OH^- 逐漸失去，正方相亦逐漸轉換成單斜相。Denkewicz 等人[10]以硝酸氧化鋯($ZrO(NO_3)_2$)為起始溶液，利用水熱法合成氧化鋯，並來觀察在 200°C 以下其結晶相的形成機制及相對含量與先趨溶液之 pH 值的關係。他們從結果發現，以 pH 值小於 2 的先趨溶液所製得的氧化鋯，其結晶相均為單斜相，先趨溶液之 pH 值在 5~6 及 14 時，生成的相均為正方相，其他 pH 值之先趨溶液則生成正方與單斜兩相混合的氧化鋯。另外，在先趨溶液之 pH 值在 2~5 及 11~14 時，正方相的相對含量會隨 pH 值增加而變大。Duwez 等人[11]以傳統的固態反應法將純度 99% 的氧化鋯及氧化釷粉末混合、壓坯並

在不同溫度燒結，結果發現當氧化鈮含量小於 5 mol% 時，經 1350°C 燒結後其結晶構造為正方相，氧化鈮含量在 5~7 mol% 為正方/立方晶混合之結晶構造，氧化鈮含量大於 7 mol% 為全安定化氧化鋯 (FSZ, Fully Stabilized Zirconia)，其結晶構造為立方晶。Ioffe[12]及 Badwal[13]等人指出，當安定化氧化鋯電解質的晶粒隨著燒結溫度升高而變大時，氧離子穿過晶粒的阻抗不會發生變化，但因整體的晶界體積相對變小，所以通過晶界的阻抗會跟著變小；另外亦指出通過晶粒及晶界的活化能與晶粒大小無關。晶界阻抗在低溫約 700°C 以下會增加導電的阻抗，但一般相信若是在如 800~1000°C 的高溫，一般晶界析出或晶粒粒度對導電率的影響是可以忽略的。

本研究將以噴霧熱解法來製備 YSZ (Yttrium Stabilized Zirconia) 粉體。噴霧熱解法在製備精密陶瓷粉末的流程基本上包括了下列幾個主要步驟：

(1) 將所需的反應物以溶液的方式配置；(2) 經由霧化器將配置的溶液轉換成無數的小液珠或稱氣膠；(3) 在反應器中以懸浮狀態讓氣膠來完成所需的變化；最後 (4) 由粒子收集器收集所得的陶瓷粉體。過程中所生成的氣膠與反應設備並沒有直接接觸，可避免雜質污染，能更有效的控制粉末的純度；另外，其生產過程所需的變化均在個別單一的球形氣膠中完成，如此所生產之粉末不僅成球狀，且可將變化過程可能產生的化學分離減至最低甚至避免其發生。另一方面，經由噴霧熱解法所製備的微小球形粉粒體不需像傳統製程中再經過研磨步驟，可直接入模、加壓來形成所需的生胚。因其粒徑分佈特性能使其在加壓成形過程中更有效的排列，進而提高生胚的相對密度。另外，因為生胚中的構成粒子呈球狀，各粒子的表面曲度近乎一致，如此在燒結過程中晶粒在各方向的成長速率可均一而避免可能的不規則的晶粒成長現象。

三、實驗部分

氧化鋯粉體製備過程中，起始溶液為調配好濃度為 0.0625M 之適當化學計量比之硝酸氧鋯 ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ，ALDRICH) 和硝酸鈮 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ，ALDRICH) 水溶液。本實驗中所配溶液中鋯離子與鈮離子之莫爾比為 $\text{Zr}^{4+}:\text{Y}^{3+}=1:0.06$ 、 $1:0.18$ 、或 $1:0.24$ 。接著加入總金屬離子濃度莫耳數：檸檬酸莫耳數=1:2 之檸檬酸進行螯合，此時需調整 pH 值至 6 或 9，待其完全溶解，再加入乙二醇，如此即得所需之起始溶液。

此起始溶液經由一頻率為 40 kHz 之超音波噴霧產生器 (Sonics & Materials, Inc., Model VC74AT) 轉換成氣膠，攜帶氣體則為壓縮空氣。攜帶氣體將氣膠帶入二段式管式高溫爐之中，其氣體流量為 30 L/min。在進入第二段管式爐之前，氣膠先加熱至 120°C，避免其液滴中之溶劑太快的蒸發，接著再進入管式高溫爐段，其設定溫度為 700°C。最後再以旋風分離器收集其所得粉體。收集完後之粉體會

再經 700°C，8 個小時的鍛燒，最後再作分析。所製得之粉體會經 XRD (X-Ray Diffraction, Bruker D8A)、SEM (Scanning Electron Microscopy, LEO 1530)、TEM (Transmission Electron Microscopy, Hitachi H-7100) 等儀器來作分析。

四、結果與討論

700 噴霧熱解所收集到之粉體，不論所使用之起始溶液之酸鹼值 (pH=6 或 9) 或 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 添加量多寡，皆呈非結晶態而粉體顏色為灰白色或黑色。此些粉體之粒徑在 10 μm 或以下且為球狀粒子。圖 1 為以 pH=6 與 $\text{Zr}^{4+}:\text{Y}^{3+}=1:0.18$ 的起始溶液在 700 下所得氣膠衍生粉體之 SEM 圖。圖 1(a) 顯示噴霧熱解程序可製得分散性良好之球狀粒子且其粒徑分佈狹窄。圖 1(b) 和圖 1(c) 則為在更高倍數下所觀察到氣膠衍生粉體之表面結構。粒子表面多呈現平滑或粗糙多孔之狀態。粒子表面粗糙多孔應是由於粒子中均勻分佈之酯類分解所造成。表面平滑之粒子則懷疑最初液態氣膠中之金屬離子未能充分被檸檬酸根離子所螯合以致於酯化物形成於固態粒子表面並在熱解程序中由粒子表面剝離。

氣膠衍生粉體再經後續 700 熱處理後，粉體顏色轉為白色且呈現立方晶系 (cubic crystal system) 之 ZrO_2 結晶相態。圖 2 為由 pH=6 之起始溶液所製得之氣膠衍生粉體在經 700 後續熱處理後粉體所對應之 XRD 圖。不論 Y^{3+} 含量為何，粉體皆為立方晶系之 ZrO_2 。仔細檢視 XRD 圖可發現 ZrO_2 之繞射峰隨 Y^{3+} 含量的增加而有往左偏移 (即較小 2θ 值之方向) 之趨勢且其繞射峰的半長寬度亦隨之增加。此結果顯示 Y^{3+} 已溶入 ZrO_2 分子結構內而形成對應之固溶體 (solid solution)。因 Y^{3+} 之離子半徑 (約為 0.106 nm) 大於 Zr^{4+} 之離子半徑 (約為 0.087 nm)，所以隨著溶入 Y^{3+} 量之增加所形成之 ZrO_2 分子結構內之各晶面平均距離亦隨之加大，如此導致所對應之 XRD 繞射峰往較小的繞射角方向偏移。另外， ZrO_2 中 Y^{3+} 含量之增加亦造成構成元素移動之阻力增加，以致於其結晶度隨之下降。圖 3 為由 pH=6 之起始溶液所製得之氣膠衍生粉體在經 700 後續熱處理後粉體所對應之 SEM 圖。 Y^{3+} 含量之多寡對所得粉體之外觀型態並無明顯之影響，但隨 Y^{3+} 含量之增加，球狀之 YSZ 粒子之尺粒徑有稍微減小之現象。

圖 4 為由 pH=6 之起始溶液所製得之氣膠衍生粉體在經 700 後續熱處理後粉體所對應之 TEM 圖。TEM 圖中所觀察到之 YSZ 晶粒形狀與尺寸與圖 3 所觀察到之粉體之形狀與尺寸並無明顯差異。此比較結果指出氣膠衍生 YSZ 粒子並非由多個晶粒凝聚形成而為單一晶粒所組成。

圖 5 為由 pH=9 之起始溶液所製得之氣膠衍生粉體在經 700 後續熱處理後粉體所對應之 XRD 圖，類似於在 pH=6 所得粉體之結果， Y^{3+} 含量的增加會降低所得 YSZ 粉體之結晶度。比較圖 5 與圖 2 可發現在較低的起始溶液酸鹼值下，700 下所製

得 YSZ 之結晶度較好。

五、結論

實驗結果顯示不同 Y^{3+} 含量之立方晶系氧化鋯粉體可藉由噴霧熱解程序來製備。如此所得之氣膠衍生粉體粒徑大小在 $10\ \mu\text{m}$ 或以下且為分散性良好之球狀粒子。因噴霧熱解程序中物料反應之時間極短，所以由程序末端所收集之粉體其反應並未完全且成非結晶態，需藉由後續之熱處理來獲得所需之相態。氣膠衍生 YSZ 粒子為單一晶粒所組成。製程中起始溶液酸鹼值與鈮離子含量對所產製粉體之相態並無影響但會影響粒子之結晶度。較低的酸鹼值或較高的鈮離子含量會降低 YSZ 粉體之結晶度。另外，在起始溶液中添加檸檬酸與乙二醇並未如預期達到完全破裂氣膠衍生中空粒子之目的；推測原因可能是檸檬酸之添加量不足或檸檬酸根離子與溶液中之金屬離子未能充分整合。本實驗室將繼續探索此部分之原因與影響，以達成產製實心 YSZ 細微粉體之目的。

六、參考文獻

- [1] Subbarao. E. C., in *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*, eds A. H. Heuer & L. W. Hobbs, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981, p. 9.
- [2] Stubican, V. S. & Hellmann, J. R., in *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*, eds A. H. Heuer & L. W. Hobbs, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981, p. 25.
- [3] Grain, C. F., Phase relation in the ZrO_2 MgO system. *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(1967) 288.
- [4] K. Kiukkola and C. Wagner, "Galvanic Cells for the Determination of the Standard Molar Free Energy of Formation of Metal Halides, Oxides, and Sulfides at Elevated Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **104**[5] 308-16(1957).
- [5] T.H. Etsell and S.N. Flengas, "The Electrical Properties of Solid Oxide Electrolytes", *Chem. Rev.*, **70**, 339-76 (1970).
- [6] E.C. Subbarao and H.S. Maiti, "Solid Electrolytes With Oxygen Ion Conduction", *Solid State Ionics*, **11**, 317-338 (1984).
- [7] F. Wakai, S. Sakaguchi, and Y. Matsuno, "Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal ZrO_2 Polycrystals," *Adv. Ceram. Mater.*, **1**[3] 359-63(1986).
- [8] H. J. Scott, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1527(1975).
- [9] R. Gomez and T. Lopez, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **11**(1998) 309.
- [10] R. P. Denkwicz, Jr., K. S. Tenhuisen and J.H. Adair, *J. Mater. Res.*, **5**[11] (1990) 2698.
- [11] P. Duwez, F. H. Brown and F. Odell, *J. Electrochem. Soc.*, **98**[9] (1951) 356.
- [12] A. I. Ioffe, M. V. Inozemersev, A. S. Lipilin, M. V. Perfiley, and S. V. Karpachov, *Phys. Stat. Sol.*

(a), **30** (1975) 87.

[13] S. P. S. Badwal and J. Drennan, *J. Mater. Sci.*, **22** (1987) 3231.

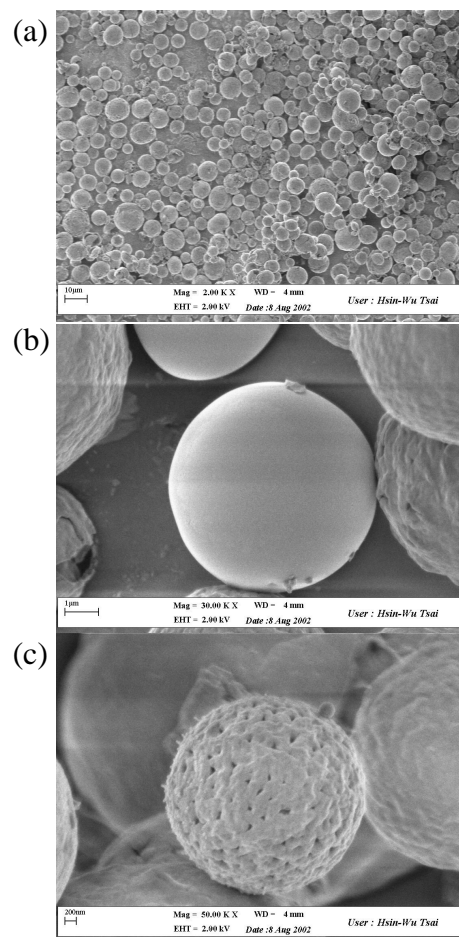


Figure 1. SEM photomicrographs of the aerosol-derived particles directly obtained from the process using a starting solution of pH=6 and $Zr^{4+}:Y^{3+} = 1:0.18$, magnification = (a) 2k, (b) 30k, (c) 50k.

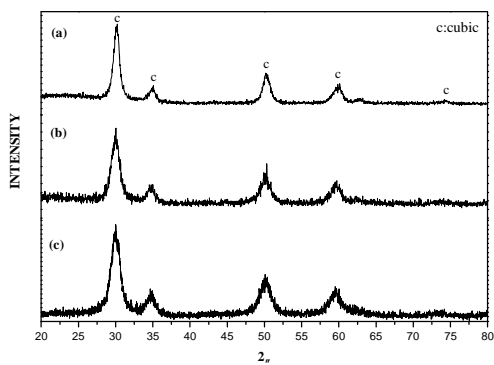


Figure 2. XRD patterns of the heated specimens (700 °C) obtained using pH = 6 at $Zr^{4+}:Y^{3+}$ = (a) 1:0.06, (b) 1:0.18, (c) 1:0.24.

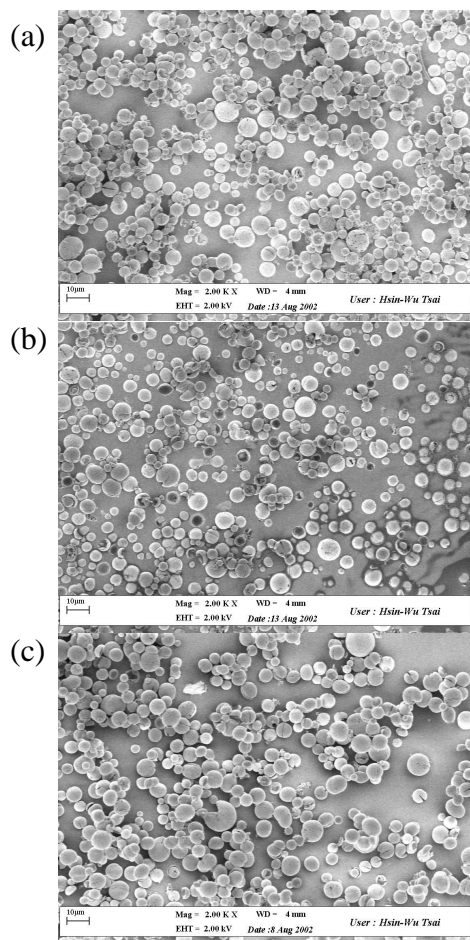


Figure 3. SEM photomicrographs for the heated specimens (700 °C) obtained using pH=6 at $Zr^{4+}:Y^{3+}$ = (a) 1:0.06, (b) 1:0.18, (c) 1:0.24.

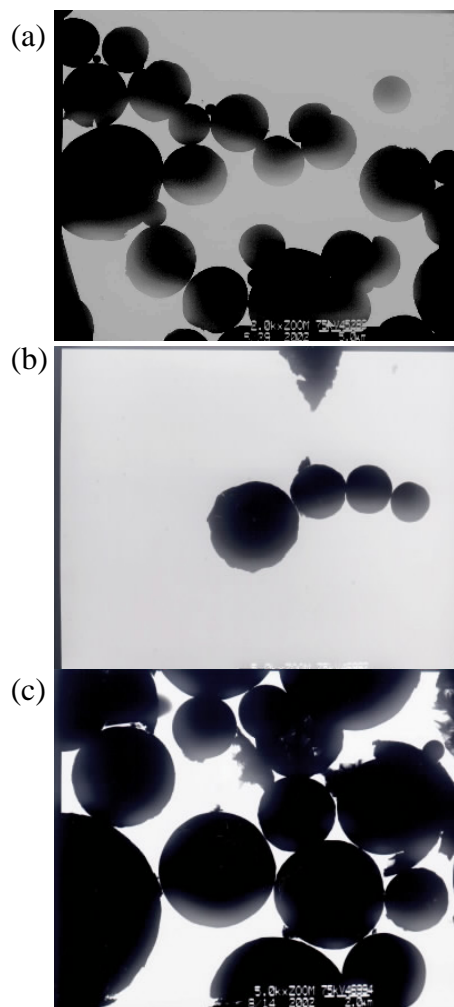


Figure 4. TEM photomicrographs for the heated specimens (700 °C) obtained using pH =6 at $Zr^{4+}:Y^{3+}$ = (a) 1:0.06, (b) 1:0.18, (c) 1:0.24.

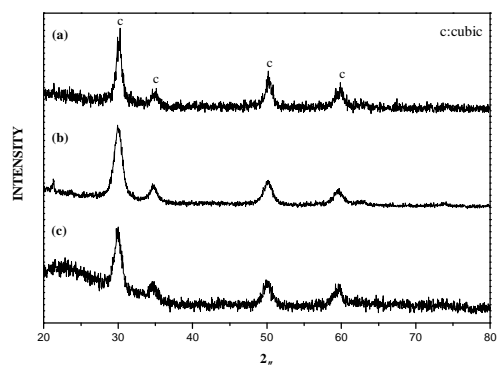


Figure 5. XRD patterns of the heated specimens (700 °C) obtained using pH=9 at $Zr^{4+}:Y^{3+}$ = (a) 1:0.06, (b) 1:0.18, (c) 1:0.24.